

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ ПРИЛАДОБУДІВНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІВАНА ПУЛЮЯ

На правах рукопису

КОЛЕСНИК Юрій Васильович

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ
ГАЗОФАЗНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЕТИЛЕНУ
У ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

Спеціальність 05.13.02 - Математичне моделювання
в наукових дослідженнях

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

Тернопіль - 1996



00757054 (S)

Дисертація в рукописі

Роботу виконано в Інституті газу НАН України

Науковий керівник: - кандидат технічних наук,
провідний науковий співробітник
Орлик Володимир Миколайович

Офіційні опоненти: - доктор технічних наук
Статюха Геннадій Олексійович
- доктор технічних наук
Молчанов Анатолій Дмитрович

Провідна організація: - Інститут біоорганічної хімії
і нафтохімії НАН України

Захист дисертації відбудеться "26" грудня 199 р. в 10⁰⁰ годин
на засіданні спеціалізованої вченої ради К.12.02.02 при Тернопіль-
ському приладобудівному інституті ім. Ів. Пулюя за адресою: 282000,
м. Тернопіль, вул. Руська, 56, ТПІ ім. Ів. Пулюя, корп. 1, ауд. 79.

З дисертацією можна познайомитися у бібліотеці Тернопільського
приладобудівного інститута ім. Івана Пулюя.

Автореферат розісланий "25" листопада 1996р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат техн. наук, доцент


М. Р. Петрик

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Процес газозфазної каталітичної полімеризації (ГКП) етилену у псевдозрідженому шарі (ПШ) полімер-катализаторних частинок, що застосовується у виробництві поліетилену та поліпропілену є одним з перспективних й набуваючих швидкого розвитку методів у виробництві полімерних матеріалів. Він вигідно відрізняється простотою технології й апаратурного оформлення та задовольняє усім вимогам, що пред'являються до процесів полімеризації. Крім того, процес ГКП найбільш за все підходить для вирішення задачі розробки та впровадження безвідходних виробництв, що працюють по замкнутому циклу. Але для України він є новою технологією і його освоєння тут почалося лише у теперішній час.

Незважаючи на ряд явних переваг методу ГКП, його промислова реалізація, одне, ускладнюється рядом специфічних особливостей, що супроводжують перебіг процесу у різноманітних режимах функціонування та потребують додержання певних умов, що забезпечують стабільну роботу обладнання й отримання якісного продукту. У зв'язку з цим виникає необхідність в побудові проблемно-орієнтованої системи моделей, що адекватно описують ці особливості. Вирішити цю задачу можливо шляхом всебічного дослідження особливостей процесу у множині цих режимів роботи, на основі оцінки по якомога більш повній сумі критеріїв із застосуванням ЕОМ та методів математичного моделювання. Ідентифікація параметрів процесу ГКП етилена, який використовується для отримання широкого спектру марок полімеру на одному й тому ж обладнанні при використанні різних катализаторів і варіюванні робочих умов проведення процесу, здійснюється зараз емпіричними методами, на основі лабораторних досліджень з подальшим уточненням режимів на багатотоннажних промислових установках. Це призводить до великих втрат: часу, коштів і, найголовніше - продукту, внаслідок отримання некондиційного полімеру. Ця ситуація ускладнюється ще й відсутністю зараз в країні дослідно-промислових установок для аналізу процесів ГКП.

Таким чином, створення вищезгаданої системи моделей і розробка надійної, оперативної процедури ідентифікації параметрів процесу та здійснення на цій основі відповідних обчислювальних експериментів, результати яких дозволять прийняти рішення, що сприяють підвищенню продуктивності обладнання і поліпшенню якості продукту, є дуже актуальним.

Мета роботи. Створення системи математичних моделей, що адекватно описують процеси ГКП етилену у різноманітних режимах їх

функціонування, а також отримання основних параметрів цих процесів, які дають можливість провести, в подальшому, оптимізацію вказаних процесів ГКП.

Наукова новизна. В умовах практично повної відсутності, як в Україні, так і в СНД в цілому, праць по математичному моделюванню процесів ГКП олефінів у ПШ (особливо, нестационарних):

1. Створено систему математичних моделей, що за принципом ієрархії описують поведінку процесів ГКП етилену: полімеризації на зерні каталізатора; форполімеризації у періодичному режимі повного перемішування та у безперервному режимі повного витіснення; гідродинаміки ПШ у реакторі при заповненні останнього полідисперсним ПШ у режимі пуску після його зупинки; полімеризації етилену у монодисперсному ПШ, а також - нестационарного процесу ГКП етилену у полідисперсному ПШ.

2. Розроблено процедуру ідентифікації кінетичних характеристик каталізаторів, що використовуються у промислових процесах ГКП етилену, та створено програму пошуку констант швидкостей реакцій для відповідних стадій процесу, яка значно скорочує загальний час обробки отриманих даних по дослідженню каталізаторів.

3. Експериментально визначено швидкості початку псевдозрідження U_{m1} та виносу U_c для різних фракцій частинок у полідисперсному ПШ. Проведено порівняльний аналіз результатів натурального експерименту та розрахунку вказаних швидкостей по емпіричним залежностям, що рекомендовані у літературі для монодисперсного ПШ. Зазначено умови, за яких застосування цих залежностей є можливим для полідисперсного ПШ.

Загальна методологія роботи. При дослідженні процесу ГКП етилену у ПШ, реалізованого у різноманітних режимах перебігу, і створенні системи моделей для нього враховано закономірності цього процесу стосовно конкретних умов перебігу та застосовані традиційні методи синтезу математичних моделей фізико-хімічних процесів. При цьому використовувалися узяті з розглянутих літературних джерел відомості щодо властивостей каталізаторів, полімеру, особливостей перебігу процесів тепло- та масообміну, руху газового потоку крізь ПШ різного фракційного складу та взаємодії усіх цих чинників. При розв'язанні систем рівнянь отриманих моделей застосовано такі широковідомі надійні математичні методи, які задовольняли цілям дослідження. Проведені дослідження мали на меті визначення характерних особливостей розглянутого процесу у різних умовах його функціонування та впливу режимних параметрів на показники процесу у цих умовах. Оптимізаційні дослідження у коло задач цієї роботи не входили. Достатню обґрунтованість та досто-

вірність наведених наукових висновків забезпечено базуванням на ретельно виконаних натурних експериментах, проведених на лабораторних установках у замовника роботи (АО "Ставропольполімер", м. Будионівськ, Росія) та в Інституті газу НАН України, а також на результатах обробки даних обчислювальних експериментів на ЕОМ, перевірених на адекватність реальним процесам ГКП у ПШ.

Практична цінність та реалізація результатів роботи. Створена у цій роботі ієрархія математичних моделей (що диктувалася практичними потребами дослідження процесу) дозволяє оцінити особливості перебігу процесів полімеризації у ПШ і отримати вихідні дані для проектування дослідно-промислових реакторів та їх подальшого удосконалення. Розроблена у дисертації процедура ідентифікації кінетичних характеристик каталізаторів дозволяє усунути невизначеність в оцінці цих характеристик при заміні в промислових умовах партій каталізатора, пов'язану з ризиком отримання при цій заміні великої кількості некондиційного продукту, а також значно зменшує загальний час пошуку кінетичних констант.

Для практичної реалізації науково-технічні результати дисертаційної роботи передані для використання замовнику досліджень.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи подавалися до розгляду на науково-практичних семінарах: "Моделирование, идентификация, синтез систем управления в химических и химико-металлургических производствах" (м. Алушта, 1990 р.), "Динамика процессов и аппаратов непрерывной технологии" (м. Яремча, 1991 р.) та "Автоматизация производственных процессов" (м. Київ, 1991 р.) та конференції "Хімреактор-12" (м. Ярославль, 1993 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 10 праць.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Основний зміст викладений на 177 сторінках машинописного тексту з 44 малюнками та 8 таблицями. Бібліографія містить 155 найменувань. Додатки розміщені на 6 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи, викладено основні положення та результати, що виносяться на захист.

У першому розділі розглянуто сучасний стан досліджень особливостей процесів полімеризації олефінів та математичного моделювання процесів ГКП етилену в ПШ. Показано, що ці процеси являють собою значний інтерес для промисловості полімерних матеріалів, у зв'язку з чим виникає необхідність їх докладного вивчення й пода-

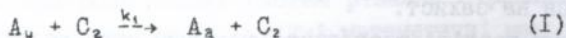
льшого удосконалення. Проаналізовано та досліджено чинники, від яких залежить перебіг хімічних процесів, процесів тепло- та масообміну, поведінка щільної та газової фаз у статичних і динамічних режимах. Розглянуто наявний досвід, а також приклади застосування розроблених у світовій практиці моделей для створення систем керування полімеризаційними процесами.

На підставі викладеного зазначено фрагментарність підходу до проблеми при теоретичній розробці та практичну відсутність розробок з моделювання процесів ГП у вітчизняній практиці. Сформульовано основні завдання, які були поставлені перед цією роботою.

Другий розділ присвячено питанням моделювання процесів ГП етилена на зерні каталізатора. Показано, що процеси, які відбуваються на зерні каталізатора, зумовлюють його питому продуктивність та якість продукту, що отримується. Зазначено залежність вказаних процесів від кінетичних характеристик каталізатора. Розкид цих характеристик робить необхідним коригування режиму полімеризації при заміні однієї партії каталізатора на іншу. Запізнення з корекцією, яка проводиться за результатами аналізу якості отриманого продукту, вельми тривалого у промислових умовах, призводить до отримання значної кількості некондиційного продукту.

Методику ідентифікації цих характеристик, що являє собою процедуру оперативної обробки результатів лабораторних досліджень каталізатора, з метою використання їх для оцінки активності каталізатора, а також і для визначення режимних параметрів процесу, що забезпечують отримання кондиційного полімера, розроблено у підрозділі 2.3.

Для пошуку кінетичних характеристик та побудови математичного опису процесу ГП використовувалася модель, що ґрунтується на трьохстадійному механізмі процесу гомополімеризації етилена (розглянутому у підрозділі 2.1), що включає в себе стадію ініціювання етиленом (C_2) неактивних центрів полімеризації (A_n) у свіжому каталізаторі в активні (A_a); отруєння цих активних центрів отрутою ($Д$) з переведенням їх у нейтралізовані (A_y - убиті) і нейтралізацією отрути в інертну речовину (I), а також стадію полімеризації етилену на активних центрах з утворенням полімеру ($П$):



де k_1, k_2, k_3 - константи швидкостей реакцій елементарних стадій ініціювання, отруєння та полімеризації, які у сукупності й визна-

чать активність каталізатора.

Дослідження кінетики процесу полімеризації проводилося у термостатованому лабораторному реакторі періодичної дії, ємністю 1.5 л, з механічною мішалкою, тиск в якому підтримувався автоматично подачею свіжого етилену у міру його витрачання. Реактор заповнювався згідно схеми на мал.1, де умовно показані із своїми характеристиками окремі складові (у дійсності ідеально перемішані між собою):

каталізатором, з об'ємом $V_k = G_k / \rho_k$, де G_k - кількість каталізатора, а ρ_k - щільність каталізатора;

полімером, з об'ємом $V_n = \hat{y}_s / \rho_n$, де \hat{y}_s - кількість напрацьованого на момент t полімеру, а ρ_n - щільність полімера (поліетилену);

мономером (етиленом), C_2 , біжуча кількість якого у реакторі (не рахуючи отруту): $G_{C_2} = P C V_0 - V_k - V_n > / RT - G_{H_2}$, а μ_{C_2} - молекулярна вага етилену. Концентрація мономеру (не враховуючи отруту) знаходилася із виразу: $C_2 = P / RT - G_{H_2} / (V_0 - V_k - V_n)$;

воднем, H_2 , з тиском P_{H_2} й кількістю його: $G_{H_2} = P_{H_2} C V_0 - V_k > / RT$. Тут: V_0 - загальний об'єм реактора; P - загальний тиск у реакторі; T - температура реакційної зони; $S = P / RT$ - загальна концентрація газів, що заповнюють реактор; A_p^0 - початкова концентрація неактивних центрів; A^0 - загальна концентрація каталітичних центрів; y_1, y_2, y_3 - концентрації, відповідно, неактивних центрів, вбитих отрутою центрів та самої отрути в реакторі; $A_a = A^0 - y_1 - y_2$ - концентрація активних центрів; g_d - витрата живильної суміші; x - концентрація отрути у живильній суміші; R - універсальна газова стала.

У відповідності до прийнятого механізму, умов проведення полімеризації в цьому реакторі й з урахуванням прийнятих позначень, з балансових співвідношень, що описують змінювання величин, які характеризують перебіг цього процесу, була отримана наступна система диференціальних рівнянь:

$$dy_1 / dt = -k_1 C_2 y_1 \quad (4)$$

$$dy_2 / dt = k_2 A_a y_3 \quad (5)$$

$$d[(V_0 - V_k - V_n) y_3] / dt = -k_2 A_a y_3 V_k + g_d x \quad (6)$$

$$d\hat{y}_s / dt = \mu_{C_2} \cdot V_k k_3 C_2 A_a \quad (7)$$

$$d(G_{C_2}) / dt = -k_3 C_2 A_a V_k + g_d (1-x) \quad (8)$$

$$t=0: y_1 = A^0; y_2 = 0; y_3 = \frac{P}{RT} x; C_2 = \frac{P}{RT} (1-x),$$

Із змінних процесу виміру була доступна (у певні моменти часу) тільки кількість напрацьованого полімеру, $\hat{y}_s(t)$. При розроб-

ці алгоритму ідентифікації з системи рівнянь (4)-(8) для визначення розрахункових значень кількості напрацьованого на момент часу t_i ($i=1,2,\dots,N$) полімеру було отримано єдине алгебраїчно-інтегральне рівняння відносно тільки цієї кількості полімеру та відшукуваних кінетичних коефіцієнтів k_1, k_2, k_3 . Задачу пошуку цих коефіцієнтів було зведено до задачі знаходження мінімуму функції:

$$I(k_1, k_2, k_3, x, A_p^0) = \sum_{i=1}^N (y_i^1 - \bar{y}_i^1)^2,$$

де $\bar{y}_i^1 = f^1(k_1, k_2, k_3, x, A_p^0)$ - розрахункова кількість напрацьованого полімеру, або, інакше, до виразу:

$$\min_{k_1, k_2, k_3, x, A_p^0} I = \min_{k_1, k_2, k_3, x, A_p^0} (\min I) \quad (9)$$

Внутрішня задача мінімізації у (9) після заміни \bar{y}_i^1 вказаним виразом, отриманим з системи рівнянь (4)-(8), еквівалентна стандартній задачі методу найменших квадратів (МНК), що дозволяє однозначно визначити k, x, A , за умови виконання очевидних обмежень:

$$0 \leq x \leq I; \quad 0 \leq A_{p \min}^0 \leq A^0,$$

де $A_{p \min}^0$ - певне задане мінімальне значення A_p^0 , вибране згідно з міркуваннями, що впливають із умов проведення експерименту.

Оскільки внутрішня задача мінімізації має явне аналітичне вирішення, на долю чисельних методів пошуку екстремума залишається зовнішня задача мінімізації по k_1 та k_2 при обмеженні $y_i^1 \geq 0$. (де $i=1,2,\dots,N$), що легко враховується застосуванням методу штрафних функцій, який запобігає виходу параметрів у нефізичну область.

Застосування вказаного підходу зменшило загальний час вирішення задачі пошуку кінетичних констант на 2-3 порядки, порівняно із часом, що звичайно витрачається для цього на практиці. Ця обставина має вирішальне значення для оперативного керування реальним процесом.

Підрозділ 2.2, в свою чергу, присвячено питанням моделювання процесу ГКП на зерні каталізатора (структура якого схематично представлена на мал.2). На основі вказаного вище механізму перебігу процесу (1)-(3) й відповідних балансових співвідношень по речовині та теплу по радіусу та на поверхні зерна, з урахуванням початкових та граничних умов, отримано систему рівнянь математичної моделі, що є формальним математичним описом (використаним у тій чи іншій формі, як при розгляді процесу у лабораторному реакторі для випробування каталізаторів, так і далі, для опису процесів форполімеризації) процесів, що відбуваються на зерні. Для їх моделювання був розроблений алгоритм чисельного розв'язання вказаної системи рівнянь методом прогонки із застосуванням нерівномірної сітки (з огляду на значні градієнти концентраційних та

температурних полів по радіусу зерна) та створено програму розрахунку (блок-схема якої представлена на мал.3). Отримано концентраційні та температурні поля, розподіл активних і неактивованих центрів полімеризації та частки заповнення полімером пор зерна каталізатора по радіусу. Розглянуто динаміку змінювання у часі концентрації мономера та отрути у газовому потоці, температури та усередненої частки заповнення полімером пор каталізатора і досліджено вплив варіювання основних режимних параметрів на показники процесу, що розглядається. Ці основні параметри процесу на зерні каталізатора являють собою відправну точку у розробці ТЗ на проектування (модернізація) установки ГП з обумовленими техніко-економічними показниками.

У третьому розділі розглянуто питання моделювання процесів форполімеризації (полімеризації на каталізаторі з метою попередньої активації центрів свіжого каталізатора перед подальшим введенням його в основний реакційний об'єм та запобігання виносу його частинок у початковий момент подачі їх у реактор). Такий попередній процес (що проводиться, як правило, до моменту напрацювання кількості полімера, дорівнює, приблизно, об'єму пор вихідної частинки каталізатора) при активації центрів каталізатора сприяє збільшенню ваги частинок за рахунок накопичення полімера у їх порах й протидіє їх виносу. Це запобігає забиванню циркуляційного контура полімер-каталізаторними частинками, внаслідок плавлення полімеру при локальному перегріві частинок у ході екзотермічної реакції полімеризації у застійних зонах контура при винесенні частинок з шару.

Форполімеризація здійснюється або у періодичному режимі, в реакторі з ПШ, або у безперервному режимі пневмотранспорту. Характер реакцій, що мають перебіг в обох випадках, однаковий, а змінюються лише умови їх перебігу. Тому, як і раніше, при розгляді цих процесів враховувався трьохстадійний механізм перебігу процесу полімеризації етилену (Г)-(З) з прийняттям відповідних припущень у кожному з випадків, для яких, з урахуванням умов перебігу процесу форполімеризації, були отримані рівняння для визначення змінювання (в часі у ПШ і по довжині транспортної лінії) температури, концентрацій компонентів газової суміші (у тому числі і в об'ємі зерна каталізатора), активних та неактивованих центрів каталізатора, а також вирази для визначення маси напрацьованого полімеру та розподілу частки заповнення полімером пор каталізатора по радіусу зерна. Проведений згодом аналіз процесу форполімеризації показав, що при перебігу цього процесу у кінетичній області (при достатньо дрібних частинках та помірній активності каталізатора)

для обох режимів відпадає необхідність знаходити концентраційні розподіли мономеру та отрути по радіусу зерна.

Таким чином, для обох випадків перебігу вказаного процесу було розроблено надійний обчислювальний апарат, що дає змогу, виходячи з конкретних техніко-економічних вимог та обмежень, вибрати оптимальний варіант створення системи форполімеризації для установок ГКП, оскільки форполімеризація, звужуючи фракційний склад ПШ за рахунок видалення дрібних фракцій, дає можливість підвищити навантаження на реактор по газовому потоку й, тим самим, збільшити продуктивність реактора.

У четвертому розділі розглянуто питання, що виникли при здійсненні математичного моделювання нестационарного процесу ГКП етилену у полідисперсному ПШ й побудові його моделі, що адекватно описує реальний процес.

Окреслено ряд особливостей перебігу даного процесу у полідисперсному ПШ та зазначено суттєві труднощі опису цього процесу внаслідок різноманітності факторів, що його визначають: складності гідродинамічної обстановки й процесів тепло- та масопередачі у ПШ та інших факторів, що призводять до неоднорідності та анізотропності шару. Вказано, зокрема, на необхідність виконання двох суттєвих вимог до гідродинаміки шару: доброго перемішування твердої фази, яке забезпечує ізотермічність шару, та мінімізацію вносу газом дрібних полімер-каталізаторних частинок у циркуляційний контур, що призводить до блокування останнього. Зазначено, що, оскільки обидва фактори зростають при зростанні швидкості газу у реакторі, виникає оптимізаційна задача вибору величини цієї швидкості. Показано, що вирішити ці задачі в повному об'ємі дуже важко. Як вихід з такого становища запропоновано створення сукупності математичних моделей, при якому загальна проблема розпадається на ряд етапів, для яких створюються часткові математичні описи та пакет програм для їх чисельного аналізу. Вони, в подальшому, служать складовими елементами створюваної загальної математичної моделі. Зазначено, що побудова вказаної ієрархії моделей (частину з яких розглянуто у попередніх розділах цієї роботи) диктується різними цілями при проведенні обчислювальних експериментів з метою дослідження процесів ГКП етилену, а використання менш складних, з більшою кількістю припущень, моделей готує достатню базу для роботи з більш широкими математичними моделями, які враховують необхідну та можливу кількість суттєвих параметрів процесу, що відображають реальні умови його перебігу.

Створено модель гідродинаміки ПШ у реакторі полімеризації етилену, що дає змогу провести аналіз процесу заповнення реактора

полідисперсним ПШ в режимі пуску після його зупинок (зокрема, на профілактику та ремонт). Розглянуто закономірності цього процесу, розроблено процедуру розрахунку показників процесу (змінювання рівня або ваги шару, виносу та розподілу частинок по фракціях) та визначено вплив на ці показники режимних параметрів. Як свідчать деякі результати чисельного аналізу моделі, при заповненні реактора відносно дрібним порошком при великих тисках (мал.4), витрата рециклового газу зумовлюється величиною, що гарантує стабільний режим роботи компресора. Аналіз функції розподілу частинок за розмірами (мал.5) показав, що через безповоротний винос частини дрібної фракції максимум цієї функції розподілу зміщено у бік більших розмірів частинок. При наявності значної за розмірами фракції швидкість газу повинна відповідати швидкості початку її псевдозрідження. Із умови рівності швидкостей початку псевдозрідження найбільшої фракції та виносу найдрібнішої з фракцій визначено вимоги до початкового фракційного складу порошку, що подається у реактор. Усе це дозволило вибрати оптимальний режим заповнення реактора. У зв'язку з необхідністю контролювати кінцевий фракційний склад полімер-катализаторних частинок у реакторі, модель дає можливість визначити фракційний склад частинок в реакторі, у потоці, що виноситься, а також навантаження на фільтри (циклони), при їх наявності у циркуляційному тракті.

Експериментально досліджено можливість застосування для полідисперсних шарів виразів, запропонованих О.М.Тодесом для монодисперсного шару. Вони, у порівнянні з іншими співвідношеннями з літературних джерел, дають найбільш достовірні значення критичних швидкостей (U_{mf} та U_t) газового потоку у ПШ. За допомогою натурального експерименту на колонці киллячого шару (мал.6) досліджено ці швидкості для ряду поліфракційних сумішей та здійснено порівняння отриманих даних з результатами розрахунків за цими виразами. Показано, що застосування цих критеріальних залежностей для полідисперсних ПШ, враховуючи значні відхилення результатів розрахунків від експериментальних даних, можливе лише при умові введення у них необхідних поправок й дано їх оцінку.

При розгляді процесу ГКП етилену у ПШ для аналізу його стаціонарних режимів та вибору теплового режиму, з урахуванням необхідних припущень, створено спрощений математичний опис процесу у монодисперсному ПШ (тому, що таке наближення цілком задовольняло меті дослідження й усувало значні труднощі, пов'язані з розглядом процесу у полідисперсному ПШ), який включає в себе наступні рівняння: змінювання концентрацій мономеру у фазі бульбешок і у цільній фазі, змінювання концентрації активних центрів катализатора

у цій фазі, змінювання температур у фазі бульбашок I у щільній фазі (приймаючи тут рівність температур газу та частинок у щільній фазі через дуже малу теплову інерційність частинок, що ідеально перемішані з газом), а також вираз для визначення кількості вивантажуваного порошку полімеру. Параметри моделі обчислювалися по емпіричним залежностям, узятим з літератури. На цій основі розроблено алгоритм, створено програму розрахунку та здійснено чисельний аналіз процесу, за результатами якого побудовано діаграму тепловиділення та тепловідводу ($Q-T$ -діаграму) для ряду режимів роботи реактора полімеризації (мал.7), отримано статичні та динамічні характеристики процесу у III та здійснено дослідження характеру його перебігу у різноманітних режимах функціонування. Ці дослідження показали, що процес має перебіг в області з дуже малим запасом усталеності, або, навіть, в неусталеному режимі. Проведено оцінку й порівняння каналів керування процесом. Найбільш прийнятним серед них виявився канал: "температура газскої суміші на вході - температура III у реакторі".

На основі створеної раніше моделі гідродинаміки III, з урахуванням ієрархії моделей процесів ГКП, розглянуто математичні моделі стаціонарного і нестаціонарного режимів полімеризації із спрощувачим припущенням ідеального змішування по температурі та концентраціям компонентів у полідисперсному III. При побудові моделі нестаціонарного режиму отримано рівняння матеріального балансу по твердій фазі, що визначає характер накопичення шару у реакторі полімеризації (вираженого, як змінювання функції ваги для фракції частинок з радіусом r) і представлене як сумарний ефект від подачі каталізатора у шар, вивантаження продукту, виносу частинок потоком газу, переходу частинок, внаслідок їх росту, у наступну фракцію та утворення полімеру у розглянутій фракції частинок. Для створення системи рівнянь, що дає достатньо повну інформацію про процес ГКП у полідисперсному III, це рівняння було доповнено матеріальними та тепловими балансами по газовій і щільній фазам, подібними до розглянутих у моделі для монодисперсного III. Прийняті при II побудові основні припущення було доповнено положеннями, конкретизуючими реальний перебіг процесу. Було враховано залежність від тиску і температури у реакційному об'ємі ряду параметрів, що характеризують газовий потік, який складається з об'єднаних у певному співвідношенні чистих газів. Для цього (у Додатку 3) використано відповідні емпіричні залежності, узяті з довідкової літератури.

З метою більш повного опису перебігу реального процесу ГКП у III створено підсумкову математичну модель нестаціонарного проце-

су ГКП етилену у полідисперсному ПШ. Вона включає у себе рівняння, які характеризують змінювання: концентрацій мономеру та отрути у фазі бульбашок; температури у фазі бульбашок; накопичення шару у реакторі (матеріальний баланс по твердій фазі); концентрацій мономеру та отрути у щільній фазі; концентрацій активних і неактивованих центрів каталізатора у щільній фазі, а також (для щільної фази): рівняння теплового балансу для частинки і-ої фракції, що визначає для кожної з фракцій характер змінювання температури її частинок, та теплового балансу по газу, що демонструє чинники, впливаючі на температуру газу цієї фази.

З огляду на труднощі обчислювального характеру при розрахунку показників процесу, на основі отриманої системи рівнянь, показано, що у повній математичній моделі можна виділити групу "повільно" перебігаючих процесів, які описуються звичайними диференціальними рівняннями, і групу процесів, які у рамках поставленої задачі можна розглядати як "миттєві" (тут - це процеси установаження температур дрібних фракцій частинок та газу у щільній фазі), що описуються алгебраїчними рівняннями. Таким чином, повна модель процесу постає у вигляді змішаної системи диференціальних та алгебраїчних рівнянь. Застосування до розв'язання такої системи рівнянь підходу*, що ґрунтується на переході від неї до еквівалентної системи диференціальних рівнянь, дозволило зняти проблему "жорсткості" вихідної змішаної системи рівнянь й полегшити використання математичної моделі розглянутого процесу полімеризації.

На основі результатів обчислювального експерименту згідно цієї моделі, побудови та аналізу ряду графічних залежностей виявлено вплив основних режимних параметрів на перебіг цього процесу, а також показано обґрунтованість застосування розглянутих у роботі більш спрощених моделей.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Побудовано математичну модель процесу газофазної полімеризації етилену на зерні каталізатора і досліджено основні характеристики цього процесу.

2. Запропоновано методику ідентифікації кінетичних характеристик каталізаторів, що застосовуються у промислових процесах ГКП етилену у ПШ, яка дозволяє усунути ризик отримання некондиційного

* Колесник В.В., Куринний А.И. Один подход к решению смешанных систем уравнений (на примере холодильника-конденсатора) // Хим. технология. - 1987. - № 6. - С.51-55.

продукту й значно зменшує загальний час визначення кінетичних констант.

3. Розроблено математичні моделі процесів форполімеризації та досліджено їх особливості з урахуванням відмінності умов перебігу цих процесів у періодичному та безперервному режимах.

4. Побудовано математичну модель гідродинаміки ПШ у реакторі та проведено чисельний аналіз отриманої моделі.

5. Експериментально визначено швидкості початку псевдозрідження та виносу частинок для ряду поліфракційних сумішей. Вказано на значну похибку визначення цих швидкостей для полідисперсних ПШ за емпіричними залежностями для монодисперсних ПШ, що рекомендується у літературі, та вказано умови можливого застосування цих залежностей для полідисперсного ПШ.

6. Побудовано математичну модель стаціонарного процесу полімеризації етилену у монодисперсному ПШ. Проведено чисельне дослідження усталеності та теплових режимів його перебігу у реакторі і вибрано канал керування цим процесом.

7. Побудовано математичну модель нестаціонарного процесу ГКП етилену у полідисперсному ПШ. Визначено показники процесу, динаміку їх змінювання, а також вплив режимних параметрів процесу на його показники. При організації обчислень застосовано спеціальний підхід, що дозволив подолати значну "жорсткість" системи рівнянь моделі по температурам складових, щільної фази ПШ.

8. Результати, отримані у цій роботі, передано в АО "Ставрополь-полімер" (м. Будьонівськ, Росія) з метою:

- вибору оптимальних технологічних параметрів процесу ГКП в умовах зміни партій та типів каталізаторів;
- ідентифікації кінетичних характеристик каталізаторів, що застосовуються у виробництві поліетилену;
- проектування дослідно-промислового реактора ГКП етилену у ПШ;
- переведення виробництва поліетилену на безщитове керування за допомогою ЕОМ.

Основний зміст дисертації опубліковано у роботах:

1. Колесник В.В., Орлик В.Н., Колесник Ю.В., Колибачук В.А. Математическое описание процесса роста полимер-катализаторной частицы // Хим. технология. - 1991. - №5. - С.90-93.

2. Орлик В.Н., Колесник Ю.В., Горливатий Ю.И. Математическое моделирование процесса каталитической газофазной полимеризации этилена в псевдооживленном слое // Хим. технология. - 1992. - №2. - С.71-76.

3. Орлик В.Н., Зеленцов В.В., Колесник Ю.В., Олейников А.Х. Ма

матическое моделирование процесса газофазной каталитической полимеризации в трубчатом реакторе // Хим. промышленность. - 1993. - № 6. - С. 226-228.

4. Орлик В. Н., Зеленцов В. В., Колесник Ю. В. Математическая модель процесса газофазной полимеризации этилена в полидисперсном псевдооживленном слое // Эко-технологии и ресурсосбережение. - 1993. - № 5. - С. 72-79.

5. Колесник Ю. В. Определение температур составляющих плотной фазы полидисперсного псевдооживленного слоя при высокой "жесткости" системы уравнений математической модели процесса газофазной полимеризации этилена // Эко-технологии и ресурсосбережение. - 1993. - № 6. - С. 54-60.

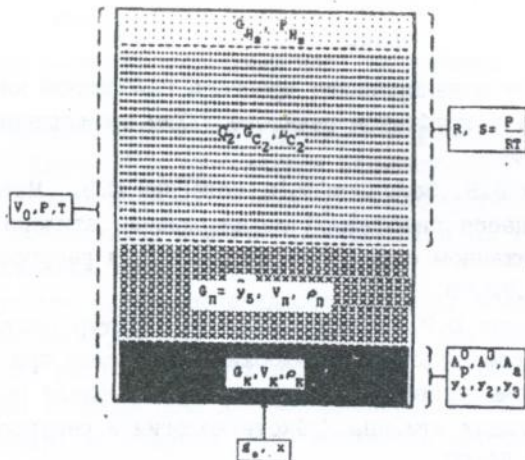
6. Колесник В. В., Орлик В. Н., Колесник Ю. В. Кинетические характеристики каталитического процесса полимеризации этилена // Теоретическая и экспериментальная химия. - 1993. - Т. 29. - № 3. - С. 239-243.

7. Орлик В. Н., Колесник Ю. В. Закономерности газофазной полимеризации этилена на единичном зерне катализатора // Теоретическая и экспериментальная химия. - 1993. - Т. 29. - № 3. - С. 280-285.

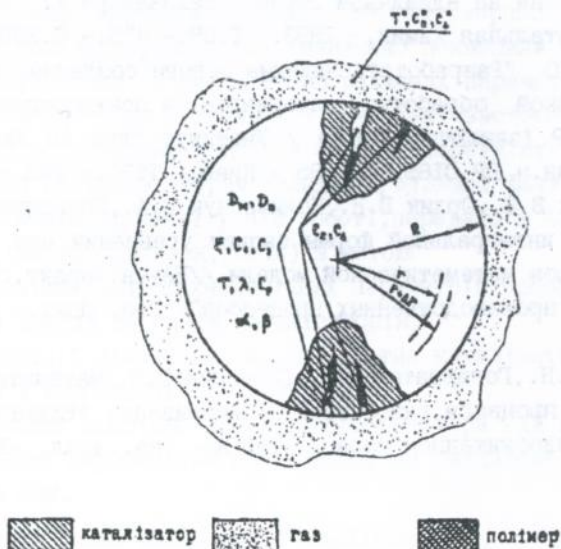
8. Тема 170: "Разработать научные основы создания технологии термохимической обработки материалов в псевдооживленном слое". Отчет по НИР (заключительный) / Институт газа АН Украины; рук. Ю. И. Хвастухин. № ГР 0189.0011286 - Киев. - 1991. - 222 с. (-С. 6-61).

9. Колесник В. В., Орлик В. Н., Колибабчук В. А., Колесник Ю. В. Использование интегральной формы записи уравнений при идентификации параметров математической модели // Науч.-практ. семинар "Автоматизация производственных процессов": Тез. докл. - Киев. - 1991. - С. 3-4.

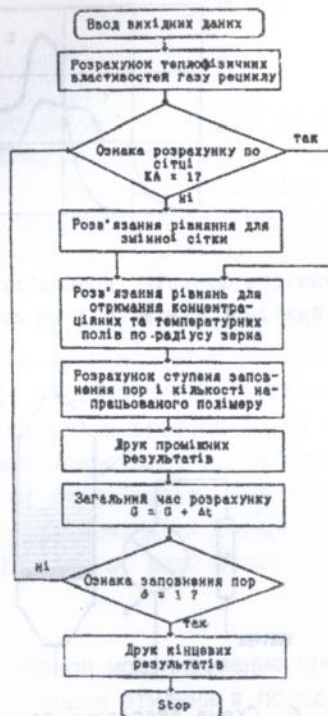
10. Орлик В. Н., Гоглыватый Ю. И., Колесник Ю. В. Математическое моделирование процесса газофазной полимеризации этилена в полидисперсном псевдооживленном слое // Там же: Тез. докл. - Киев. - 1991. - С. 4-5.



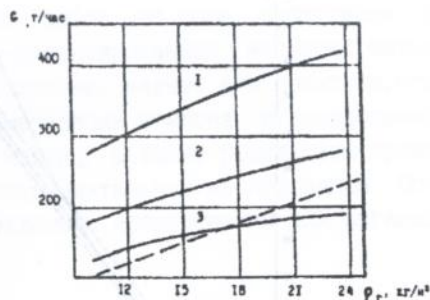
Мал. 1. Схема заповнення лабораторного реактора полімеризації етилену



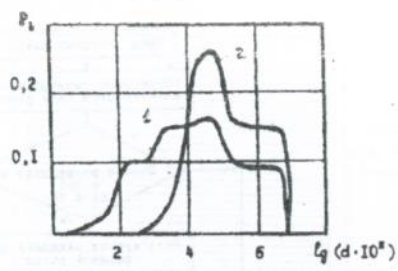
Мал. 2. Структура зерна катализатора



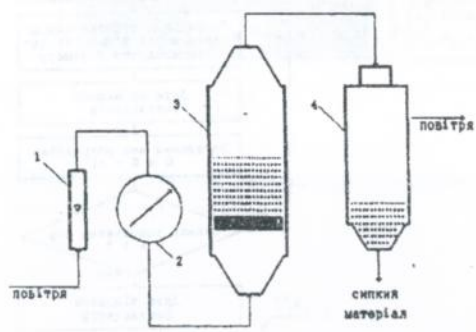
Мал. 3. Блок-схема програми для розв'язання системи диференційних рівнянь, що описують процес полімеризації етилену на зерні катализатора



Мал. 4. Залежність витрати рециклового газу від щільності газової суміші для різних діаметрів частинок (d) при мінімальній продуктивності компресора 10000 м³/год.:
 1 - d = 2,2 мм; 2 - d = 4,2 мм; 3 - d = 8,0 мм.

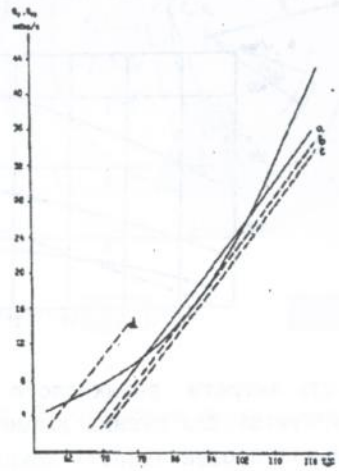


Мал. 5. Залежність функції розподілу частинок по розмірам: для вихідної суміші (1) та суміші у момент часу t (2).



Мал. 6. Схема експериментальної установки для визначення U_{mi} и U_l :

- 1 - ротаметр РС-3А ; 2 - газований лічильник ГСБ-400 ;
- 3 - реактор ; 4 - пилоуловлювач.



Мал. 7. Діаграма тепловиділення та тепловідводу у реакторі

141.02

Kolesnik Yu.V. The mathematical modelling of processes of the ethylene gas-phase catalytic polymerization in fluidized bed. Thesis for M.Sc.Degree in technical sciences on speciality 05.13.02 - Mathematical simulation in scientific investigations. The Ivan Pulyui Instrument-Making Institute, Ternopil, 1996.

There are 10 defended scientific works on the subject of dissertation, which contain an elaborated problem-oriented complex of mathematical models. They describe various aspects of the ethylene gas-phase polymerization process in FB of polymer-catalytic particles, which are important for a practice. And also they contain the results of experimental investigations, based on these models. This work is showing the importance these investigations for the organisation of such process.

Колесник Ю. В. Математическое моделирование процессов газофазной каталитической полимеризации этилена в псевдооживленном слое. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.13.02 - Математическое моделирование в научных исследованиях. Тернопольский приборостроительный ин-т им. Ив. Пулюя, Тернополь, 1996.

Защищается 10 научных работ по теме диссертации, содержащих разработанный проблемно-ориентированный комплекс математических моделей, описывающих различные, важные для практики, стороны процесса газофазной полимеризации этилена в псевдооживленном слое полимер-катализаторных частиц, а также результаты проведенных на основе этих моделей экспериментальных исследований. Показано практическое значение проведенных исследований для организации указанного процесса.

Ключові слова:

газофазна полімеризація, псевдозріджений шар, каталітичний процес, полімер-каталізаторна частинка, поліетилен, математична модель, обчислювальний експеримент.

141.02
436120

282001, м. Тернопіль, вул. Руська 56
Віддруковано на видавничій системі **RA**⁴³⁰⁰
в Тернопільському приладобудівному
інституті ім. Ів.Пулюя. Тираж 100 прим.